

(12)

(21) 2 440 990

(22) 21.03.2002

(51) Int. Cl.⁷: C07F 7/10, B01D 53/00,
C07F 1/00, C01B 37/02,
C07F 7/02, C07F 7/08

(85) 15.09.2003

(86) PCT/FR02/00986

(87) WO02/076991

(30) 0103802 FR 21.03.2001

(71) CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE,
3 rue Michel Ange
F-75794
Cedex 16, PARIS, XX (FR).

MEHDI, AHMAD (FR).
REYE, CATHERINE (FR).
CORRIU, ROBERT (FR).
LEDON, HENRY (FR).
THIEULEUX, CHLOE (FR).
GUILARD, ROGER (FR).
BRANDES, STEPHANE (FR).

(72)

(74)
ROBIC

(54) MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES, MESOPOREUX, POUR SEPARER LES GAZ
(54) MESOPOROUS ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS FOR SEPARATING GASES

(57)

Procédé de préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques, à porosité et fonctionnalité contrôlée, comprenant l'hydrolyse et la polycondensation d'au moins un composé de formule (I): $Z-R1-Si(OR')(OR'')$, dans laquelle X représente soit un atome choisi parmi les atomes de chlore, de brome ou d'iode, soit un groupement amino ou phosphino R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun indépendamment les uns des autres, un radical alkyle comportant de un à quatre atomes de carbone, R1 représente un radical divalent dérivé d'une chaîne hydrocarbonée aliphatique comportant de 1 à 30 atomes de carbone, dans laquelle sont éventuellement intercalés, un ou plusieurs arylène, -O-, -S-, -O-C(=O)-, -N(R6)-C(=O)- ou N(R6)-, avec au moins un silicate alcalin ou alcalino-terreux de (II) en une proportion molaire $8I)/(II)=1/9$ en présence d'au moins un agent tensioactif non ionique en concentration micellaire, pour former une silice mésoporeuse représentée par la formule (II): $Z-R1-SiO_{1,5} 9 SiO_2$, sur laquelle est ensuite ancré un équivalent d'un composé organique, représenté par $(\Delta)N-H$, comprenant au moins un groupe NH- susceptible de réagir avec la fonction Z, pour former la silice mésoporeuse fonctionnalisée représentée par la formule (IV): $(\Delta)N-R1-SiO_{1,5} 9 SiO_2$ qui est éventuellement complexée avec un cation métallique pour former un complexe organométallique (V). Les produits de formules (IV) et (V) et leur application à la séparation des gaz.



(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2002/03/21

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/10/03

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/09/15

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2002/000986

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/076991

(30) Priorité/Priority: 2001/03/21 (0103802) FR

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ C07F 7/08, B01D 53/00, C07F 1/00,
C07F 7/02, C01B 37/02

(71) Demandeur/Applicant:
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
CORRIU, ROBERT, FR;
MEHDI, AHMAD, FR;
REYE, CATHERINE, FR;
LEDON, HENRY, FR;
GUILARD, ROGER, FR;
BRANDES, STEPHANE, FR;
THIEULEUX, CHLOE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES, MESOPOREUX, POUR SEPARER LES GAZ

(54) Title: MESOPOROUS ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS FOR SEPARATING GASES

(57) Abrégé/Abstract:

Procédé de préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques, à porosité et fonctionnalité contrôlée, comprenant l'hydrolyse et la polycondensation d'au moins un composé de formule (I): $Z-R_1-Si(OR')(OR'')$, dans laquelle X représente soit un atome choisi parmi les atomes de chlore, de brome ou d'iode, soit un groupement amino ou phosphino R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun indépendamment les uns des autres, un radical alkyle comportant de un à quatre atomes de carbone, R₁ représente un radical divalent dérivé d'une chaîne hydrocarbonée aliphatique comportant de 1 à 30 atomes de carbone, dans laquelle sont éventuellement intercalés, un ou plusieurs arylène, -O-, -S-, -O-C(=O)-, -N(R₆)-C(=O)- ou N(R₆)-, avec au moins un silicate alcalin ou alcalino-terreux de (II) en une proportion molaire 8I)/(II)=1/9 en présence d'au moins un agent tensioactif non ionique en concentration micellaire, pour former une silice mésoporeuse représentée par la formule (II): $Z-R_1-SiO_{1,5} \cdot 9 SiO_2$, sur laquelle est ensuite ancré un équivalent d'un composé organique, représenté par (Δ)N-H, comprenant au moins un groupe NH- susceptible de réagir avec la fonction Z, pour former la silice mésoporeuse fonctionnalisée représentée par la formule (IV): $(Δ)N-R_1-SiO_{1,5} \cdot 9 SiO_2$ qui est éventuellement complexée avec un cation métallique pour former un complexe organométallique (V). Les produits de formules (IV) et (V) et leur application à la séparation des gaz.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
3 octobre 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/076991 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07F 1/00,
C01B 37/02, B01D 53/00(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/00986

(22) Date de dépôt international : 21 mars 2002 (21.03.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0103802 21 mars 2001 (21.03.2001) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris
Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CORRIU,
Robert [FR/FR]; 246, rue de l'Espérou, F-34090 Mont-
pellier (FR). MEHDI, Ahmad [FR/FR]; 139, avenued'Occitanie, Appt. 8, F-34090 Montpellier (FR). REYE,
Catherine [FR/FR]; Résidence Le Bussy d'Amboise, 160,
rue d'Alco, F-34080 Montpellier (FR). LEDON, Henry
[FR/FR]; 1 bis, rue de l'Assemblée-Nationale, F-78000
Versailles (FR).(74) Mandataires : CONAN, Philippe etc.; L'Air Liquide SA,
75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SI, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MESOPOROUS ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS FOR SEPARATING GASES

(54) Titre : MATÉRIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES, MESOPOREUX, POUR SÉPARER LES GAZ

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing organic-inorganic hybrid materials with controlled porosity and functionality, comprising hydrolysis and condensation polymerisation of at least a compound of formula (I): $Z-R_1-Si(OR')(OR'')(OR''')$, wherein: Z represents either an atom selected among chlorine, bromine or iodine atoms, or an amino or phosphino group; R, R' and R'', independently of one another, represent an alkyl radical comprising one to four carbon atoms; R₁ represents a divalent radical derived from an aliphatic hydrocarbon chain comprising 1 to 30 carbon atoms, wherein are optionally interspersed one or several arylene; -O-, -S-, -O-C(=O)-, -N(R₆)-C(=O)- or N(R₆), with at least an alkaline or alkaline-earth silicate of (II) in a mol ratio (I)/(II) = 1/9 in the presence of at least a non-ionic surfactant in micellar concentration, to form a mesoporous silica represented by formula (III): $Z-R_1-SiO_{1.5} \cdot 9 SiO_2$, wherein is then anchored an equivalent of an organic compound, represented by $(\Delta)N-H$, comprising at least a -NH- group capable of reacting with the function Z, to form a functionalised mesoporous silica represented by formula (IV): $(\Delta)N-R-SiO_{1.5} \cdot 9 SiO_2$, which is optionally complexed with a metallic cation to form an organometallic complex (V). The invention also concerns the products of formulae (IV) and (V) and their use for separating gases.

(57) Abrégé : Procédé de préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques, à porosité et fonctionnalité contrôlée, comprenant l'hydrolyse et la polycondensation d'au moins un composé de formule (I): $Z-R_1-Si(OR')(OR'')(OR''')$, dans laquelle X représente soit un atome choisi parmi les atomes de chlore, de brome ou d'iode, soit un groupement amino ou phosphino R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun indépendamment les uns des autres, un radical alkyle comportant de un à quatre atomes de carbone, R₁ représente un radical divalent dérivé d'une chaîne hydrocarbonée aliphatique comportant de 1 à 30 atomes de carbone, dans laquelle sont éventuellement intercalés, un ou plusieurs arylène, -O-, -S-, -O-C(=O)-, -N(R₆)-C(=O)- ou N(R₆), avec au moins un silicate alcalin ou alcalino-terreux de (II) en une proportion molaire 8I)/(II)=1/9 en présence d'au moins un agent tensioactif non ionique en concentration micellaire, pour former une silice mésoporeuse représentée par la formule (II): $Z-R_1-SiO_{1.5} \cdot 9 SiO_2$, sur laquelle est ensuite ancré un équivalent d'un composé organique, représenté par $(\Delta)N-H$, comprenant au moins un groupe NH- susceptible de réagir avec la fonction Z, pour former la silice mésoporeuse fonctionnalisée représentée par la formule (IV): $(\Delta)N-R-SiO_{1.5} \cdot 9 SiO_2$ qui est éventuellement complexée avec un cation métallique pour former un complexe organométallique (V). Les produits de formules (IV) et (V) et leur application à la séparation des gaz.

WO 02/076991 A1

WO 02/076991 A1



Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

- *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour toutes les désignations*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*

MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES, MESOPOREUX, POUR SEPARER LES GAZ

L'invention a pour objet l'élaboration de matériaux hybrides organiques -
5 inorganiques, mésoporeux, utilisables dans le domaine de la purification des gaz.

Les techniques actuelles de séparation de gaz industriels (distillation cryo-
génique ou adsorption sur zéolithes) ainsi que celles de leur purification (distilla-
tion cryogénique ou catalyse) ne sont pas toujours optimisées en termes aussi
bien économiques (cryogénie pour les petites quantités) qu'en ce qui concerne la
10 pureté des gaz (l'oxygène obtenu par adsorption contient 5% d'argon, par exem-
ple). De nombreux travaux ont montré que des gaz, tels que l'oxygène, l'hydro-
gène ou le monoxyde de carbone, réagissent sélectivement et de façon réversible
avec des complexes de métaux de transition. Ainsi les complexes de cobalt (II) du
cyclame ou du cyclène, sont connus pour coordonner fortement le dioxygène en
15 solution (R. Machida, E. Kimura, M. Kodama ; Inorg. Chem. 1983, 22, 2055).

Cependant la durée de vie des complexes oxygénés en solution est limitée
car ces derniers peuvent subir des réactions de dégradation irréversibles (A.E.
Martell, A.K. Basak, C.J. Raleigh ; Pure Appl.Chem. 1988, 60, 1325-1329). De
plus, la desoxygénation de ces espèces ne peut pas être réalisée par simple dimi-
20 nution de la pression partielle en dioxygène. L'immobilisation du ligand sur une
matrice solide doit faciliter son utilisation, limiter la dégradation de l'espèce oxy-
génée et améliorer la réversibilité de la réaction.

La synthèse directe en milieu micellaire de silices mésostructurées, de
grandes surfaces spécifiques ($800-1400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) avec une distribution de pores
25 très étroite et ajustable entre 2 et 10 nm a été découverte en 1992 (J.S. Beck,
J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. Chu,
D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. Higgins, J.L. Schlenker ; J. Am. Chem. Soc.
1992, 114, 10834). Cette nouvelle famille de matériaux mésoporeux (MTS : abrégé
de l'appellation anglaise "Micelle - Templated Silica"), résulte de
30 l'assemblage coopératif d'une phase inorganique autour d'une phase organique
constituée de tensioactifs en concentration micellaire (J.Y. Ying, C.P. Mehnert,
M.S. Wong ; Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 56-77). Une fois le matériau formé,

l'élimination du tensioactif libère la porosité de la charpente inorganique et conduit ainsi à une phase inorganique poreuse et organisée.

A l'occasion de ses recherches tendant à diversifier ses moyens de séparation des gaz, la demanderesse a développé le nouveau procédé objet de la présente invention.

L'invention a pour objet un procédé de préparation de matériaux hybrides organiques - inorganiques, à porosité et fonctionnalité contrôlée, comprenant :

Une étape (a), d'hydrolyse et de polycondensation d'au moins un composé de formule (I) :



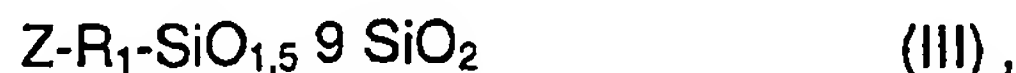
dans laquelle :

Z représente soit un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, de brome ou d'iode, soit un groupe amino ou phosphino ;

R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun indépendamment les uns des autres, un radical alkyle comportant de un à quatre atomes de carbone,

R₁ représente un radical divalent dérivé d'une chaîne hydrocarbonée aliphatique saturée ou insaturée, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, dans laquelle sont éventuellement intercalés, un ou plusieurs chaînons structuraux choisis parmi le groupe arylène ou les fragments -O-, -S-, -O-C(=O)-, -N(R₆)-C(=O)- ou -N(R₆)-, dans lesquels R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique comportant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical benzyle ou un radical phénéthyle, ladite chaîne étant non substituée ou substituée par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les atomes d'halogène, le groupe hydroxy, les radicaux alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux benzyle ou phénéthyle,

avec au moins un silicate alcalin ou alcalino-terreux (II) en une proportion molaire (I) / (II) = 1/ 9 en présence d'au moins un agent tensioactif non ionique en concentration micellaire, pour former une silice mésoporeuse représentée par la formule (III) :



ladite étape (a) étant suivie

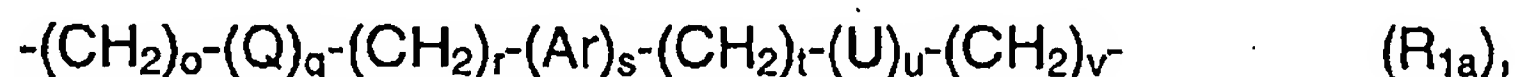
3

d'une étape (b) d'ancrage, sur la silice mésoporeuse de formule (III), d'un équivalent d'un composé organique, représenté par $(\Delta)NH$, comprenant au moins un groupe $-NH-$ susceptible de réagir avec la fonction Z de ladite silice mésoporeuse, pour former la silice mésoporeuse fonctionnalisée représentée par la formule (IV) :



Selon une première variante du procédé tel que défini ci-dessus, l'étape (b) est suivie d'une étape (c) de complexation d'un cation métallique, par réaction de la silice mésoporeuse fonctionnalisée représentée par la formule (IV), avec un sel dudit cation, pour former un complexe organométallique (V).

Dans le procédé et sa variante tels que définis ci-dessus, R_1 représente plus particulièrement le radical divalent de formule (R_{1a}) :



dans laquelle :

o, r, t et v, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 6,

Q et U, identiques ou différents représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un des groupes $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-NH-C(=O)-$, $-C(=O)-NH-$ ou $-NH-$,

q, s et u, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 1,

Ar représente un radical arylène et notamment un radical phénylène, étant entendu que :

lorsque q est égal à 1, o est différent de 0,

lorsque q est égal à 1 et que u est égal à 0, la somme $r+s+t+v$ est différente de 0,

lorsque u est égal à 1, v est différent de 0,

lorsque u est égal à 1 et que q est égal à 0, la somme $o+r+s+t$ est différente de 0,

lorsque s est égal à 0, et que q et u sont chacun égaux à 1, la somme $r + t$ est différente de 0, et

la somme $o + r + t + v +$ est inférieure ou égale à 24.

R_1 représente tout particulièrement un des radicaux divalents, $-(CH_2)_x-$ dans lequel x est compris entre 3 et 20 et est de préférence entre 3 et 6 inclus ou un des radicaux :

$-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-(CH_2)_3-$ ou $-CH_2-(1,4-C_6H_4)-CH_2-NH-(CH_2)_3-$.

Dans la variante du procédé telle que ci-dessus, cation métallique signifie principalement les cations des métaux de transition les cations des métaux nobles, les cations des lanthanides et les cations des actinides. Le cation métallique est plus particulièrement choisi parmi les cations du fer, du cobalt, de l'euporium, de l'uranium, du nickel, du manganèse, du cuivre, du chrome, du zinc, de l'argent, du cadmium, du plomb, du mercure, de l'or, du platine, du palladium, de l'uranium, du cérium ou du gadolinium.

Dans la variante du procédé telle que ci-dessus, le sel de cation métallique est plus particulièrement choisi parmi le chlorure, le bromure, l'iodure, le fluorure, le tétrafluoroborate, le sulfate ou le nitrate dudit cation.

Comme composés $\Delta(NH)$ qui peuvent être mis en œuvre dans le procédé et sa variante tel que définis ci-dessus, il y a par exemple, les composés cycliques, comme les polyazacycloalcanes, les dérivés de porphyrines ou les polyamines aliphatiques.

Comme polyazacycloalcanes, il y a plus particulièrement les triazacycloalcanes, tels que par exemple, le 1, 4, 7 - triazacyclononane, le 1, 4, 8 - triazacyclodécane ou le 1, 5, 9 - triazacyclododécane, les tétraazacycloalcanes, tels que par exemple, le 1, 4, 7, 10 - tétraazacyclododécane (cyclène), le 1, 4, 7, 10 - tétraazacyclotridécane, le 1, 4, 7, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane (ou cyclame), le 1, 4, 8 - triméthyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1, 4, 8, 12 - tétraazacyclopentadécane, le 1, 5, 9, 13 - tétraazacyclohexadécane, le 1, 5, 10, 14 - tétraazacyclooctadécane, le 1 - méthyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 6 - dodécyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 3 - dodécyl 1, 5, 9, 13 - tétraazacyclohexadécane, le 3 - dodécyl 1, 5, 10, 14 - tétraazacyclooctadécane, le 5, 5, 7, 12, 12, 14 - hexaméthyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1 - benzyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1 - [(2 - py-

ridyl) méthyl] 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1 - [(3 - pyridyl) méthyl] 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane ou le 1, 4 - dibenzyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, les pentaazacycloalcanes, tels que par exemple, le 1, 4, 7, 10, 13 - pentaazacyclopentadécane, le 4, 7, 11, 15 - pentaazacyclooctadécane, le 1, 5, 9, 13, 17 - pentaazacyclooctadécane ou le 1, 4, 7, 10 - tétraéthyl 1, 4, 7, 10, 13 - pentaazacyclopentadécane, les hexaazacycloalcanes, tels que par exemple, le 1, 4, 7, 10, 13, 16 - hexaazacyclooctadécane, le 1, 5, 9, 13, 17, 20 - hexaazacyclotétracosane ou le 1, 4, 7, 10, 13 - pentaéthyl 1, 4, 7, 10, 13, 16 - hexaazacyclooctadécane, les octaazacycloalcanes, tels que par exemple, le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 octaazacyclooctacosane ou le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane - 2, 3, 16, 17 - tétraone, les hexadécaazacycloalcanes, tels que par exemple, le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25, 29, 32, 36, 39, 43, 46, 50, 53 - hexadécaazacyclohexapentacontane, le 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46 - hexadécaazacyclooctatétracontane, le 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46 - hexadécaazacyclooctatétracontane - 2, 3, 14, 15, 26, 27, 38, 39 - octaone, le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25, 29, 32, 36, 39, 43, 46, 50, 53 - hexadécaazacyclohexapentacontane - 2, 3, 16, 17, 30, 31, 44, 45 - octaone ou le 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46 - hexadécaazacyclooctatétracontane - 2, 3, 14, 15, 26, 27, 38, 39 - octaone.

Comme dérivés de la porphyrine il y a par exemple: le [4-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthyl-porphyrin-5-yl)-phénylamine], le [4-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthyl-porphyrin-5-yl)-benzylamine], le [4-(15-phényl-porphyrin-5-yl)-phénylamine], le [4-(15-phényl-porphyrin-5-yl)-benzylamine], le [4-(10,15,20-triphényl-porphyrin-5-yl)-phénylamine], ou le [4-(10,15,20-triphényl-porphyrin-5-yl)-benzylamine].

Comme composés acycliques il y a par exemple les polyamines aliphatiques et plus particulièrement les triazaalcanes tels que, par exemple, le 4 - azaheptan - 1, 7 - diamine, le 4 - azaoctan - 1, 8 - diamine ou le 5 - azanonan - 1, 9 -

diamine, les tétraazaalcanes, tels que par exemple, le 4, 7 - diazadécane - 1, 10 - diamine, le 4, 8 - diazaundécane - 1, 11 - diamine, le 5, 9 - diazadodécane - 1, 12 - diamine, le 5, 8 - diazadodécane - 1, 12 - diamine, le 4, 8, diazadodécane - 1, 12 - diamine, le 5, 9 - diazatridécan - 1, 13 - diamine, le 5, 10 - diazatétradécane - 1, 14 - diamine, le 6, 10 - diazapentadécane - 1, 15 - diamine, les pentaazaalcanes, tels que par exemple, le 1, 4, 7 - triazatridécan 1, 13 - diamine, le 4, 8, 12 - triaza-hexadécane - 1, 16 - diamine ou le 5, 8, 11 - trizapentadécane - 1, 15 diamine ou encore les hexaazaalcanes, tels que par exemple, le 4, 7, 10, 13 - tétraaza-hexadécane - 1, 16 -diamine ou le 5, 9, 13, 17 - tétraazaeicosane - 1, 20 - diamine.

10 Selon un autre aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet la silice mésoporeuse fonctionnalisée représentée par la formule (IV), telle que définie précédemment, ainsi que le complexe métallique (V) susceptible d'être obtenu par réaction dudit composé de formule (IV), avec un sel de cation métallique tel que défini précédemment.

15 Un dernier aspect de la présente invention a pour objet l'utilisation de ces matériaux métallés tels que définis précédemment, pour séparer un gaz déterminé d'un mélange de gaz, Elle comprend la mise en contact dudit mélange de gaz avec un des gels hybrides métallés tels que définis précédemment, dans des conditions permettant l'absorption dudit gaz à séparer, suivie de la désorption dudit gaz fixé sur le solide puis de la récupération dudit gaz désorbé. Cette utilisation est de préférence appliquée à la séparation de l'oxygène de l'air, soit pour produire de l'oxygène pur, soit pour éliminer l'oxygène de l'air.

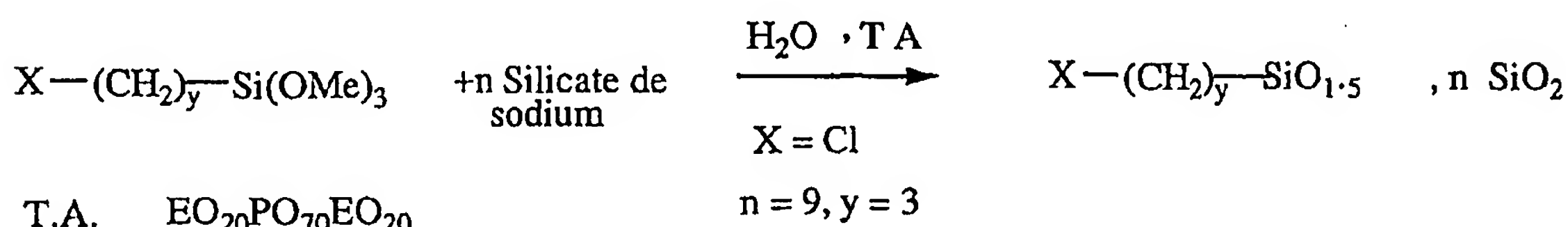
20 Compte tenu de l'aptitude complexante de ces ligands, vis à vis des sels de métaux de transition ainsi que des sels de lanthanides, la méthode de complexation est générale à tous les sels des métaux précédemment cités et les matériaux ainsi préparés sont avantageusement utilisés en catalyse hétérogène, pour la dépollution des effluents, pour la purification, l'activation et le stockage des gaz, pour l'obtention de matériaux photoluminescents et de matériaux à propriétés magnétique ou électrique.

30 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

I - Préparation de matériaux mésoporeux

a - Principe de la méthode

Le procédé objet de la présente invention comprend l'hydrolyse et la polycondensation d'un mélange de (3 - chloropropyl) triméthoxysilane et de silicate de sodium en proportion 1/9, en présence de tensioactifs non-ioniques tels que par exemple le TERGITOL™ 15S12 [CH₃(CH₂)₁₄-(OCH₂CH₂)₁₂-OH] ou le co-polymère bloc EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀ (PLURONIC™ P. 123).



L'émulsion laiteuse comportant le mélange tensioactif, le (3-chloropropyl) triméthoxy silane et le silicate de sodium, est transformée en microémulsion, en portant le pH de la solution à 3, par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et en chauffant légèrement le mélange, jusqu'à ce que la solution soit parfaitement limpide. On ajoute ensuite, du fluorure de sodium qui provoque la précipitation du solide contenant le tensioactif. Ce dernier est éliminé par extraction au reflux de l'éthanol.

Dans l'exposé suivant, les matériaux sont dénommés de la façon suivante: M_A indique que le matériau a été préparé avec du TERGITOL™ 15S12 et M_B indique que le matériau a été préparé avec le co-polymère bloc EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀. Cette lettre indicée est suivie du nom du groupement fonctionnel entre parenthèses. Ainsi les deux matériaux précédemment décrits seront notés M_A(Cl) et M_B(Cl).

b - Exemples de préparation

1. Préparation de SiO_{1.5} , 9 SiO₂ [M_B(Cl)]

Une solution de tensioactif est préparée, en mélangeant 2,0 g (0.34 mmol) de co-polymère blocs EO₂₀ PO₇₀ EO₂₀, 70 cm³ d'eau et 1 cm³ d'une solution d'acide sulfurique (4N). La solution est agitée jusqu'à dissolution complète du tensioactif (environ une heure). A cette solution transparente, on ajoute 0,9 g (4,5 mmol) de (3 - chloropropyl) triméthoxysilane. Le mélange résultant est agité pen-

5 dant 5 minutes à température ambiante. On observe alors la formation d'une solution transparente. Cette nouvelle solution est versée sur un mélange de 59 cm³ d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 4,1% de SiO₂ et de 1,5 cm³ d'acide sulfurique pur. Un précipité blanc se forme immédiatement. Le mélange
10 réactionnel est porté à reflux pendant 3 jours. Après filtration, le solide obtenu est lavé à l'eau (2 x 100 cm³). Le tensioactif est ensuite complètement éliminé du solide par extraction au reflux de l'éthanol à 95 % pendant 24 heures à l'aide d'un Soxhlet. L'extraction terminée, le solide est filtré puis lavé (2 x 20 cm³ d'éthanol, puis 2 x 20 cm³ d'acétone et 2 x 20 cm³ d'éther). Après séchage sous vide à
120°C pendant 12 heures, on obtient quantitativement (3.18 g) le matériau hybride sous forme d'une poudre blanche.

Analyse : Si / Cl calculé : 10 ; Si / Cl trouvé 12,7 ;

Les mesures d'adsorption - désorption de l'azote à 77 K, effectuées sur le solide obtenu, mettent en évidence son caractère mésoporeux, avec un diamètre
15 moyen de pores (dp) égal à 65 Å (10⁻¹⁰ m) et une surface spécifique BET de 650 m²/g.

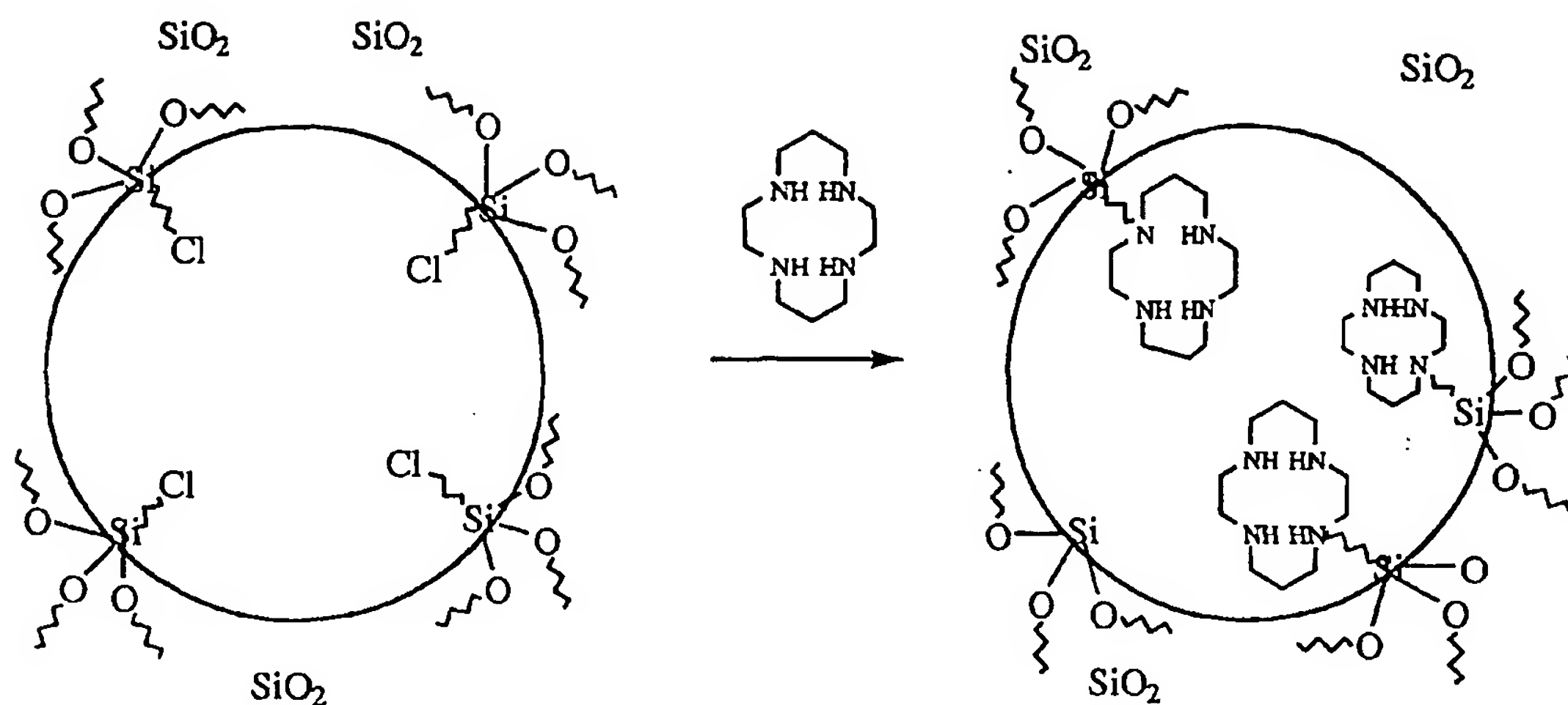
Le diagramme de poudre de rayons X comporte un pic de diffraction [a = 107 Å (10⁻¹⁰ m)], correspondant au plan "d₁₀₀" qui n'existe pas sur le solide préparé en l'absence de tensioactif.

20

II - Ancrage de polyazamacrocycles

a - Principe

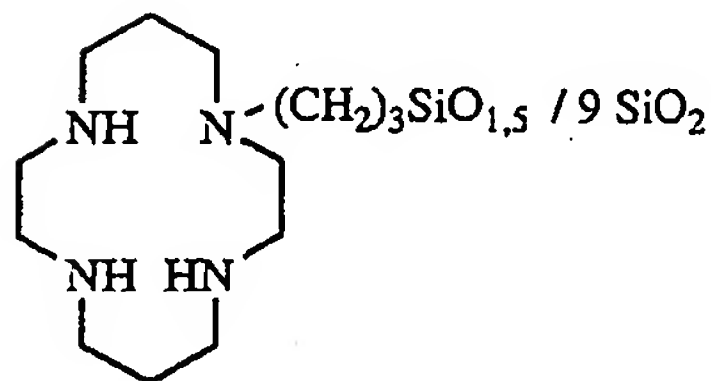
A partir des matériaux comportant les groupements fonctionnels chloro, il est possible d'ancrer à l'intérieur des pores un grand nombre de molécules chélatantes telles que les polyazamacrocycles. Un seul équivalent de cyclame suffit
25 pour avoir un ancrage quantitatif :



La méthode est généralisable à tous ligands chélatants portant au moins un atome d'azote susceptible de réagir avec la fonction chloro. Elle peut être appliquée avantageusement aux ligands cités plus hauts dans la description qu'il s'agisse de polyazacycloalcanes, de porphyrines ou de polyamines aliphatiques.

b - Exemples d'ancrage

1 - Ancrage du cyclame sur $M_B(Cl)$ [$M_B(cycl)$].



Dans un ballon de 500 cm³, on porte au reflux 0.626 g de cyclame (3.13 mmol) et 125 cm³ d'acétonitrile. Après environ 30 minutes de reflux, une grande partie du cyclame est solubilisée ; on ajoute alors 0.678 g de triéthylamine et 1.5 g de $M_B(Cl)$, préparé comme décrit au paragraphe I précédent et on laisse le mélange au reflux pendant 48 heures. Le solide hybride est ensuite récupéré par filtration, de la solution chaude de façon à éviter la précipitation de l'excès de cyclame, puis repris dans le chloroforme à chaud 3 fois 5 minutes sous agitation (3 x 30 cm³) puis 5 fois avec 30 cm³ de méthanol à chaud. Après lavage à l'acétone et à l'éther et séchage à l'étuve sous vide 12 h à 120°C, on obtient le produit recherché.

Le dosage conductimétrique de l'excès de cyclame par une solution titrée de CuBr_2 fait apparaître que l'ancrage du cyclame est réalisé à 100 %.

$$S_{\text{BET}} = 660 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} ; dp = 63 \text{ \AA} ; \text{RX}, a = 107 \text{ \AA}.$$

5 2 - Ancrage du 5 - azanonan - 1, 9 - diamine sur $\text{M}_\text{B}(\text{Cl})$ [$\text{M}_\text{B}(7)$]

Dans un ballon de 100 cm^3 , on introduit 40 cm^3 d'acétonitrile, 0.5 g de $\text{M}_\text{B}(\text{Cl})$, 2 équivalents de triéthylamine et 10 équivalents de 5 - aza nonane - 1, 9 - diamine. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 5 heures, puis le solide est filtré sur fritté n°3 et lavé 3 fois avec 20 cm^3 d'éthanol et 1 fois avec 10 cm^3 d'éther.

- 10 Après séchage pendant 12 heures à 120°C sous une pression 10 mm de mercure, on obtient le produit recherché $\text{M}_\text{B}(7)$. Les résultats de l'analyse élémentaire font apparaître qu'il contient $0,77 \text{ mmol.g}^{-1}$ de triamine greffée.

	C %	H %	N %
calculés	14,1	2,88	5,49
trouvés	11,92	3,41	3,22

- 15 $S_{\text{BET}} = 259 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $dp = 59 \text{ \AA}$.

3 - Ancrage du 5, 8 - diazadodécan -1, 12 - diamine sur $\text{M}_\text{B}(\text{Cl})$ [$\text{M}_\text{B}(9)$]

Le matériau $\text{M}_\text{B}(9)$ est obtenu selon le même mode opératoire que le matériau $\text{M}_\text{B}(7)$ à partir de 0.5 g de $\text{M}_\text{B}(\text{Cl})$ et du 5, 8 - diazadodécan -1, 12 - diamine.

- 20 Les résultats de l'analyse élémentaire font apparaître qu'il contient 0.68 mmol.g^{-1} de tétraamine greffée.

	C %	H %	N %
calculés	16,36	3,35	6,94
trouvés	13,40	3,14	3,82

$$S_{\text{BET}} = 133 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}, dp = 66 \text{ \AA}$$

25 III - Complexation de sels métalliques

1 - Complexation de CuCl_2 sur le matériau $\text{M}_\text{B}(\text{cycl})$ [$\text{M}_\text{B}(\text{cycl-Cu})$]

1 g du matériau $M_B(\text{cycl})$ (1.2 mmol) est mis sous argon dans un Schlenk de 70 cm^3 . On y ajoute 20 cm^3 d'éthanol anhydre. Dans un second Schlenk de 70 cm^3 , 228 mg de chlorure de cuivre (CuCl_2) (1.4 équivalents de sel par cyclame), sont dissous dans 40 cm^3 d'éthanol anhydre. Cette solution est versée sur la suspension de solide dans l'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé au reflux pendant 24 heures. Le solide est ensuite filtré sous argon, lavé 3 fois avec 20 cm^3 d'éthanol, 3 fois avec 20 cm^3 d'acétone puis avec 3 fois 20 cm^3 d'éther anhydre.

Le dosage conductimétrique du chlorure de cuivre restant dans le filtrat par une solution titrée de cyclame, fait apparaître que la complexation est réalisée à 88%. $S_{\text{BET}} = 515 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $dp = 44 \text{ \AA}$.

2 - Complexation de CuCl_2 sur le matériau $M_B(7)$ [$M_B(7-\text{Cu})$]

Dans un ballon de 100 cm^3 on introduit 0,3 g de $M_B(7)$, 2 équivalents de CuCl_2 , 2 H_2O et 20 cm^3 d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation 12 heures à température ambiante. Il est ensuite filtré à l'air. Le solide obtenu est lavé 3 fois avec 10 cm^3 d'éthanol puis séché sous une pression de 3 Torr pendant 1 h à température ambiante.

Le dosage du cuivre par fluorescence X fait apparaître que le composé obtenu contient 0,410 mmol.g^{-1} de cuivre. $S_{\text{BET}} = 230 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $dp = 58 \text{ \AA}$.

3 - Complexation de CuCl_2 sur le matériau $M_B(9)$ [$M_B(9-\text{Cu})$]

La complexation de CuCl_2 sur le matériau $M_B(9)$ a été réalisée selon le même mode opératoire que la complexation de CuCl_2 sur $M_B(7)$.

Le dosage du cuivre par fluorescence X fait apparaître que le composé obtenu contient 0,377 mmol.g^{-1} de cuivre. $S_{\text{BET}} = 119 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $dp = 64 \text{ \AA}$.

IV - Fixation de l'oxygène sur le complexe

Les mesures d'adsorption de O_2 par les matériaux $M_B(7-\text{Cu})$ et $M_B(9-\text{Cu})$ ont été réalisées à 21°C, sur un appareil MICROMERITICS ASAP™ 2010. Les données expérimentales obtenues ont été traitées par un ajustement non linéaire, suivant la loi de type Langmuir : $V = V_m KP / (1 + KP)$. Dans tous les cas, les résultats indiquent la nécessité d'utiliser 1 isotherme de type Langmuir pour rendre compte

du phénomène de chimisorption et 1 isotherme de type Henry pour rendre compte de la physisorption.

A titre d'exemple, la fixation de l'oxygène sur les matériaux $M_B(7-Cu)$ et $M_B(9-Cu)$ est décrite.

- 5 Les solides ont été dégazés 12 h à 120°C sous 10^{-3} Torr avant adsorption de l'azote ou l'oxygène. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après et les isothermes d'adsorption de l'oxygène sur ces matériaux apparaissent sur les figures 1 et 2.

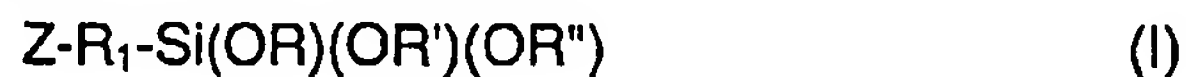
- 10 Il ressort de ce tableau que l'affinité du matériau $M_B(7-Cu)$ pour l'oxygène est exceptionnelle, puisque d'une part la pression partielle de dioxygène $(P_{O_2})_{1/2}$ est très faible et que d'autre part la fixation de dioxygène est réversible.

Solide	cycle	V_{O_2} ($cm^3.g^{-1}$)	V_{N_2} ($cm^3.g^{-1}$)	$(P_{O_2})_{1/2}$ Torr	Rdt % (oxygénation)
$M_B(7-Cu)$	1	2,1	0,94	0,37	21
	2	2,2		0,51	22
$M_B(9-Cu)$	1	1,96	0,37	3,78	22

Revendications

1. Procédé de préparation de matériaux hybrides organiques - inorganiques, à porosité et fonctionnalité contrôlée, comprenant :

- 5 Une étape (a) d'hydrolyse et de polycondensation d'un mélange d'au moins un composé de formule (I) :



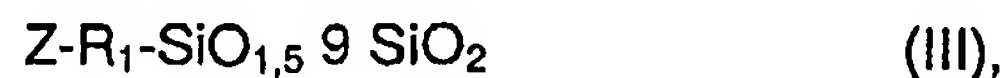
dans laquelle :

- 10 Z représente soit un atome d'halogène choisi parmi les atomes de chlore, de brome ou d'iode, soit un groupement amino ou phosphino ;

R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun indépendamment les uns des autres, un radical alkyle comportant de un à quatre atomes de carbone,

- 15 R₁ représente un radical divalent dérivé d'une chaîne hydrocarbonée aliphatique saturée ou insaturée, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, dans laquelle sont éventuellement intercalés, un ou plusieurs chaînons structuraux choisis parmi le groupe arylène ou les fragments -O-, -S-, -O-C(=O)-, -N(R₆)-C(=O)- ou -N(R₆)-, dans lesquels R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique comportant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical benzyle
20 ou un radical phénéthyle, ladite chaîne étant non substituée ou substituée par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les atomes d'halogène, le groupe hydroxy, les radicaux alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux benzyle ou phénéthyle;

- 25 avec au moins un silicate alcalin ou alcalino-terreux de (II) en une proportion molaire (I) / (II) = 1/ 9 en présence d'au moins un agent tensioactif non ionique en concentration micellaire, pour former une silice mésoporeuse représentée par la formule (III) :



ladite étape (a) étant suivie

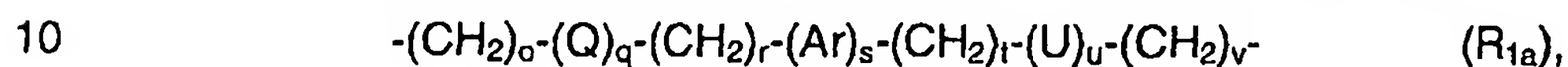
- 30 d'une étape (b) d'ancrage, sur la silice mésoporeuse de formule (III), d'un équivalent d'un composé organique, représenté par (Δ)N-H, comprenant au moins un groupe -NH- susceptible de réagir avec la fonction Z de ladite silice mésopo-

reuse, pour former la silice mésoporeuse fonctionnalisée représentée par la formule (IV) :



2. Variante du procédé tel que défini à la revendication 1, selon laquelle l'étape (b) est suivie d'une étape (c) de complexation d'un cation métallique par réaction de la silice mésoporeuse fonctionnalisée représentée par la formule (IV), avec un sel dudit cation pour former un complexe organométallique (V).

3. Procédé ou sa variante, tels que définis à l'une des revendications 1 ou 2, selon lesquels R_1 représente le radical divalent de formule (R_{1a}) :



dans laquelle :

o , r , t et v , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 6,

Q et U , identiques ou différents représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un des groupes $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-NH-C(=O)-$, $-C(=O)-NH-$ ou $-NH-$,

q , s et u , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 1,

Ar représente un radical arylène et notamment un radical phénylène, étant entendu que :

lorsque q est égal à 1, o est différent de 0,

lorsque q est égal à 1 et que u est égal à 0, la somme $r + s + t + v$ est différente de 0,

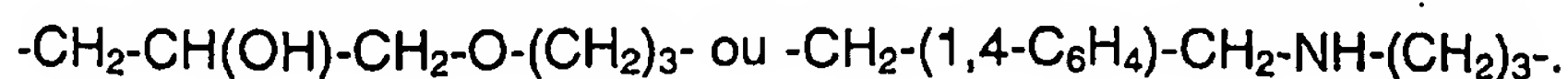
lorsque u est égal à 1, v est différent de 0,

lorsque u est égal à 1 et que q est égal à 0, la somme $o + r + s + t$ est différente de 0,

lorsque s est égal à 0, et que q et u sont chacun égaux à 1, la somme $r + t$ est différente de 0, et

la somme $o + r + t + v$ est inférieure ou égale à 24.

4. Procédé ou sa variante, tels que définis à la revendication 3, selon lesquels R_1 représente un des radicaux divalents, $-(CH_2)_x-$, dans lequel x est compris entre 3 et 20 et est de préférence entre 3 et 6 inclus ou un des radicaux :



5. Variante du procédé telle que définie à l'une quelconque des revendications 2 à 4, selon laquelle le cation métallique est choisi parmi les cations du fer, du cobalt, de l'euporium, de l'uranium, du nickel, du manganèse, du cuivre, du chrome, du zinc, de l'argent, du cadmium, du plomb, du mercure, de l'or, du platine, du palladium, de l'uranium, du cérium ou du gadolinium.

6. Variante du procédé telle que définie à l'une quelconque des revendications 2 à 5, selon laquelle le sel de cation métallique est plus particulièrement choisi parmi le chlorure, le bromure, l'iodure, le fluorure, le sulfate, le tétrafluoroborate ou le nitrate dudit cation.

7. Procédé ou sa variante, tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 6, selon lesquels le composé (Δ)NH est choisi parmi les polyazacycloalcanes, les dérivés de porphyrines ou les polyamines aliphatiques.

8. Procédé ou sa variante, tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lesquels le composé (Δ)NH est choisi parmi les triazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 7 - triazacyclononane, le 1, 4, 8 - triazacyclodécane ou le 1, 5, 9 - triazacyclododécane, les tétraazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 7, 10 - tétraazacyclododécane (cyclène), le 1, 4, 7, 10 - tétraazacyclotridécane, le 1, 4, 7, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane (ou cyclame), le 1, 4, 8 - triméthyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1, 4, 8, 12 - tétraazacyclopentadécane, le 1, 5, 9, 13 - tétraazacyclohexadécane, le 1, 5, 10, 14 - tétraazacyclooctadécane, le 1 - méthyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 6 - dodécyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 3 - dodécyl 1, 5, 9, 13 - tétraazacyclohexadécane, le 3 - dodécyl 1, 5, 10, 14 - tétraazacyclooctadécane, le 5, 5, 7, 12, 12, 14 - hexaméthyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1 - benzyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1 - [(2 - pyridyl) méthyl] 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1 - [(3 - pyridyl) méthyl] 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane ou le 1, 4 - dibenzyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, les pentaazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 7, 10, 13 - pentaazacyclopentadécane, le 4, 7, 11, 15 - pentaazacyclooctadécane, le 1, 5, 9, 13, 17 - pentaazacyclooctadécane ou le 1, 4, 7, 10 - tétraéthyl 1, 4, 7, 10, 13 - pentaazacyclopentadécane, les hexaazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 7, 10, 13, 16 - hexaazacyclooctadécane, le 1, 5, 9, 13, 17, 20 - hexaazacyclotétracosane ou le 1, 4, 7, 10, 13 - pentaéthyl 1, 4, 7, 10, 13, 16 -

hexaazacyclooctadécane, les octaazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 octaazacyclooctacosane ou le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane - 2, 3, 16, 17 - tétraone, les hexadécaazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25, 29, 32, 36, 39, 43, 46, 50, 53 - hexadécaazacyclohexapentacontane, le 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46 - hexadécaazacyclooctatétracontane, le 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46 - hexadécaazacyclooctatétracontane - 2, 3, 14, 15, 26, 27, 38, 39 - octaone, le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25, 29, 32, 36, 39, 43, 46, 50, 53 - hexadécaazacyclohexapentacontane - 2, 3, 16, 17, 30, 31, 44, 45 - octaone ou le 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46 - hexadécaazacyclooctatétracontane - 2, 3, 14, 15, 26, 27, 38, 39 - octaone.

9. Procédé ou sa variante, tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lesquels le composé (Δ)NH est un dérivé de la porphyrine choisi parmi le [4-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthyl-porphyrin-5-yl)-phénylamine], le [4-(2,8,13,17-tétraéthyl-3,7,12,18-tétraméthyl-porphyrin-5-yl)-benzylamine], le [4-(15-phényl-porphyrin-5-yl)-phénylamine], le [4-(15-phényl-porphyrin-5-yl)-benzylamine], le [4-(10,15,20-triphényl-porphyrin-5-yl)-phénylamine], ou le [4-(10,15,20-triphényl-porphyrin-5-yl)-benzylamine].

10. Procédé ou sa variante, tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lesquels le composé (Δ)NH est choisi parmi les triazaalcanes et, plus particulièrement le 4 - azaheptan - 1, 7 - diamine, le 4 - azaoctan - 1, 8 - diamine ou le 5 - azanonan - 1, 9 - diamine, les tétraazaalcanes et, plus particulièrement le 4, 7 - diazadécane - 1, 10 - diamine, le 4, 8 - diazaundécane - 1, 11 - diamine, le 5, 9 - diazadodécane - 1, 12 - diamine, le 5, 8 - diazadodécane - 1, 12 - diamine, le 4, 8, diazadodécane - 1, 12 - diamine, le 5, 9 - diazatridécan - 1, 13 - diamine, le 5, 10 - diazatétradécane - 1, 14 - diamine, le 6, 10 - diazapentadécane - 1, 15 - diamine, les pentaazaalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 7 - triazatridécan 1, 13 - diamine, le 4, 8, 12 - triazahexadécane - 1, 16 - diamine ou le 5, 8, 11

- triazapentadécan - 1, 15 diamine ou encore les hexaazaalcanes et, plus particulièrement le 4, 7, 10, 13 - tétraazahexadécan -1, 16 -diamine ou le 5, 9, 13, 17 - tétraazaeicosan - 1, 20 - diamine.

11. Composé de formule (IV) :

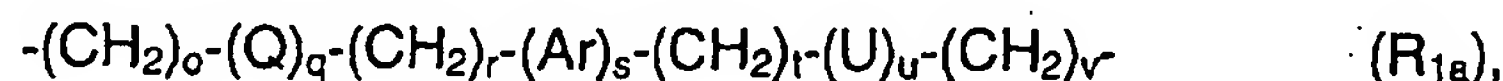


dans laquelle R_1 représente un radical divalent dérivé d'une chaîne hydrocarbonée aliphatique saturée ou insaturée, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, dans laquelle sont éventuellement intercalés, un ou plusieurs chaînons structuraux choisis parmi le groupe arylène ou les fragments -O-, -S-, -O-C(=O)-, -N(R_6)-C(=O)- ou -N(R_6)-, dans lesquels R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique comportant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical benzyle ou un radical phénéthyle, ladite chaîne étant non substituée ou substituée par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les atomes d'halogène, le groupe hydroxy, les radicaux alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou les radicaux benzyle ou phénéthyle et

(Δ)N-, représente le radical aminé monovalent, dérivé d'un composé organique comprenant au moins un groupe -NH-.

12. Complexe organométallique (V), caractérisé en ce qu'il est obtenu par réaction du composé de formule (IV) telle que définie à la revendication 11, avec un sel de cation métallique.

13. Composé de formule (IV) ou complexe (V), tels que définis à l'une des revendications 11 ou 12, dans lesquels R_1 représente le radical divalent de formule (R_{1a}) :



25 dans laquelle :

o , r , t et v , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 6,

Q et U , identiques ou différents représentent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un des groupes -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -NH-C(=O)-, -C(=O)-NH- ou -NH-,

q , s et u , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un nombre entier supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 1,

Ar représente un radical arylène et notamment un radical phénylène, étant entendu que :

lorsque q est égal à 1, o est différent de 0,

lorsque q est égal à 1 et que u est égal à 0, la somme $r + s + t + v$ est différente de 0,

lorsque u est égal à 1, v est différent de 0,

lorsque u est égal à 1 et que q est égal à 0, la somme $o + r + s + t$ est différente de 0,

lorsque s est égal à 0, et que q et u sont chacun égaux à 1, la somme $r + t$ est différente de 0, et

la somme $o + r + t + v$ est inférieure ou égale à 24.

14. Composé de formule (IV) ou complexe (V), tels que définis à la revendication 13, dans lesquels R_1 représente un des radicaux divalents, $-(CH_2)_x-$, dans lequel x est compris entre 3 et 20 et est de préférence entre 3 et 6 inclus ou un des radicaux :

$-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-(CH_2)_3-$ ou $-CH_2-(1,4-C_6H_4)-CH_2-NH-(CH_2)_3-$.

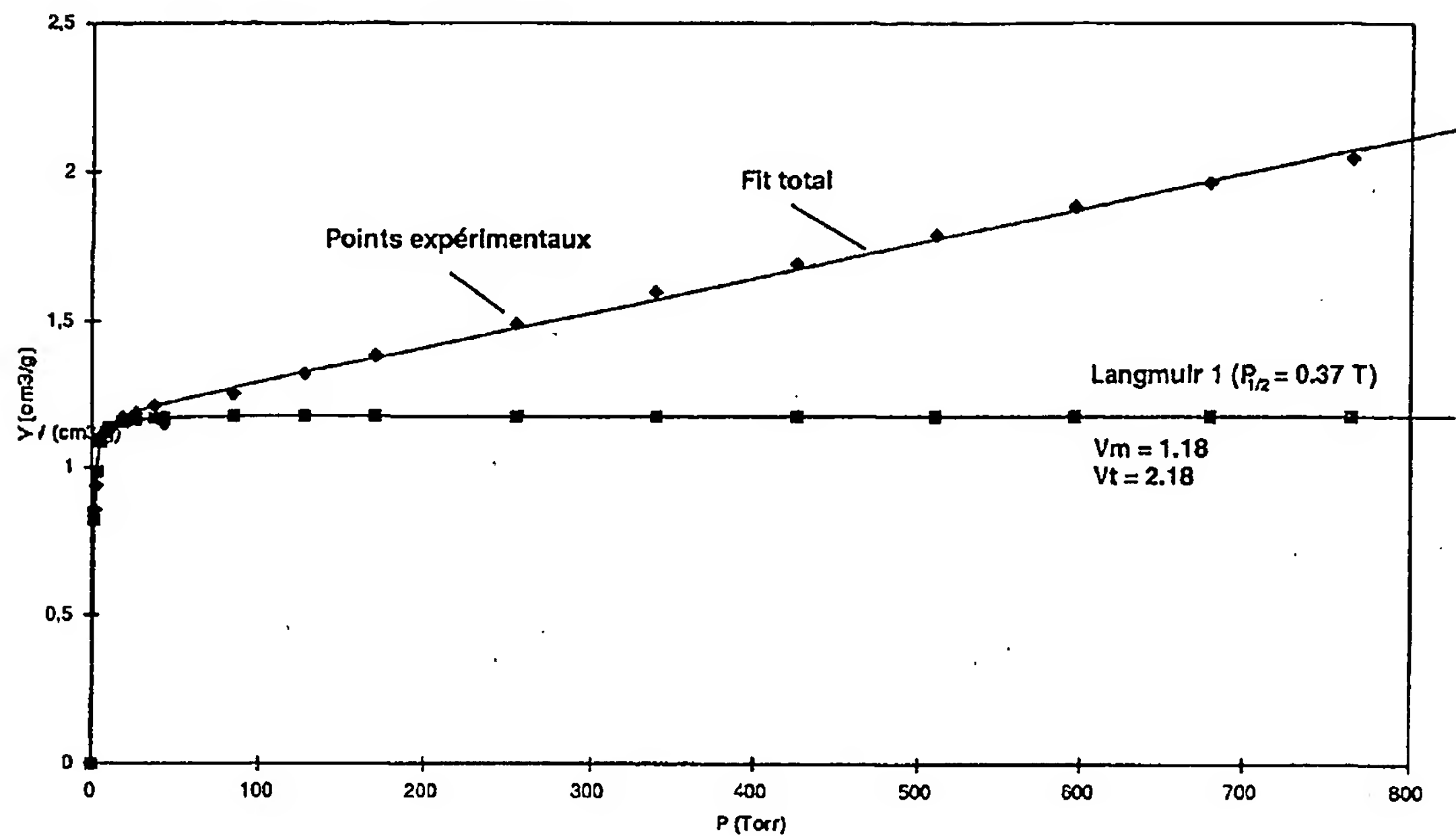
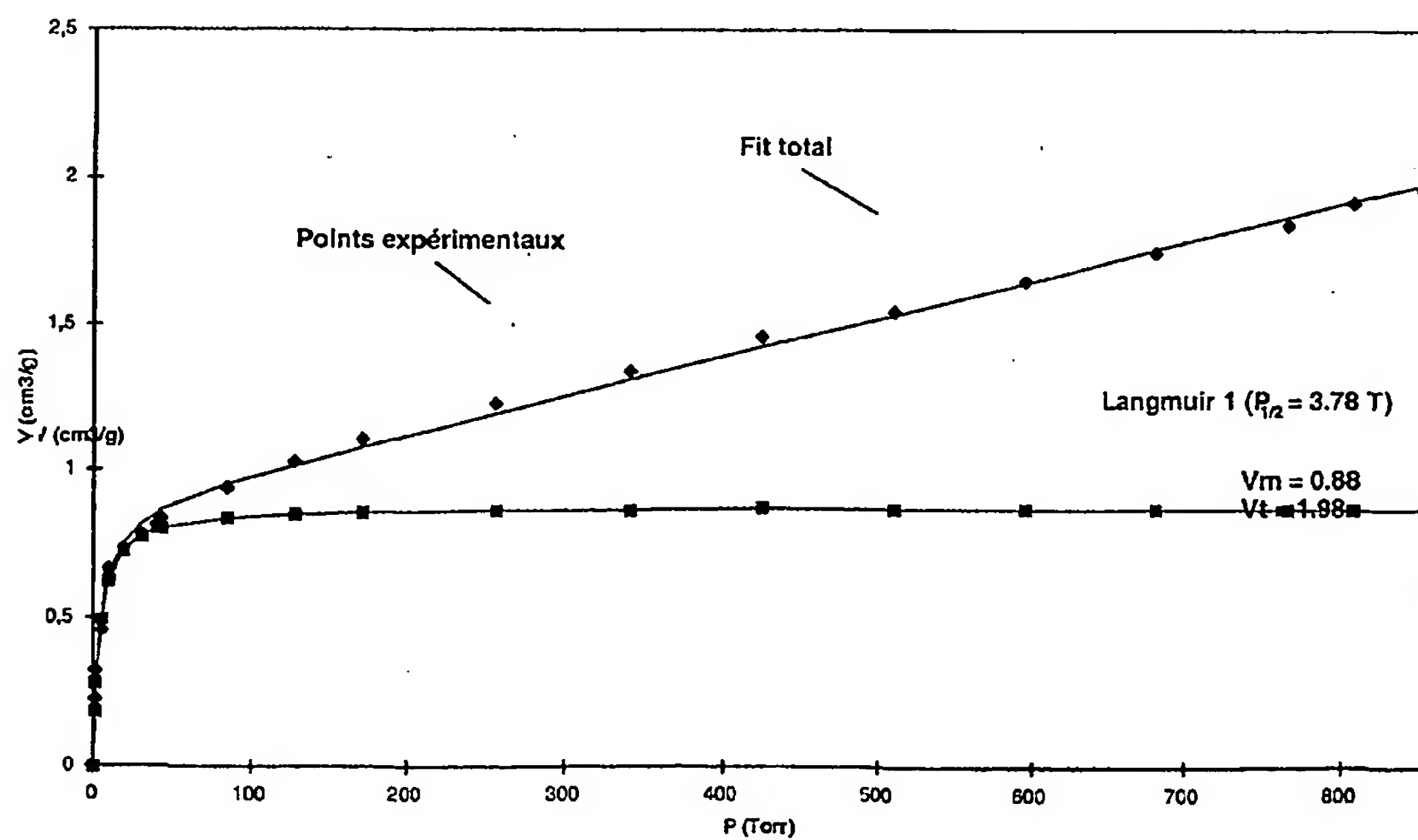
15. Complexe (V), tel que défini à l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans lequel le cation métallique est choisi parmi les cations du fer, du cobalt, de l'euprimum, de l'uranium, du nickel, du manganèse, du cuivre, du chrome, du zinc, de l'argent, du cadmium, du plomb, du mercure, de l'or, du platine, du palladium, de l'uranium, du cérium ou du gadolinium.

16. Complexe (V), tel que défini à l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel le sel de cation métallique est choisi parmi le chlorure, le bromure, l'iodure, le fluorure, le sulfate, le tétrafluoroborate ou le nitrate dudit cation.

17. Composé de formule (IV) ou complexe (V), tels que définis à l'une quelconque des revendications 11 à 16, dans lesquels le radical aminé monovalent $\Delta(N)-$ est dérivé d'un polyazacycloalcane, d'une porphyrine ou d'une polyamine aliphatique.

18. Composé de formule (IV) ou complexe (V), tels que définis à l'une quelconque des revendications 11 à 17, dans lesquels le radical aminé monovalent $\Delta(N)-$ est dérivé d'un polyazacycloalcane choisi parmi les triazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 7 - triazacyclononane, le 1, 4, 8 - triazacyclodécane ou le 1, 5, 9 - triazacyclododécane, les tétraazacycloalcanes et, plus parti-

1 / 1

Figure 1. Isotherme d'adsorption de O_2 sur le matériau $M_B(7-Cu)$ (1^{er} cycle)Figure 2. Isotherme d'adsorption de O_2 sur le matériau $M_B(9-u)$ (1^{er} cycle)

culièrement le 1, 4, 7, 10 - tétraazacyclododécane (cyclène), le 1, 4, 7, 10 - tétraazacyclotridécane, le 1, 4, 7, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane (ou cyclame), le 1, 4, 8 - triméthyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1, 4, 8, 12 - tétraazacyclopentadécane, le 1, 5, 9, 13 - tétraazacyclohexadécane, le 1, 5, 10, 14 - tétraazacyclooctadécane, le 1 - méthyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 6 - dodécyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 3 - dodécyl 1, 5, 9, 13 - tétraazacyclohexadécane, le 3 - dodécyl 1, 5, 10, 14 - tétraazacyclooctadécane, le 5, 5, 7, 12, 12, 14 - hexaméthyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1 - benzyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1 - [(2 - pyridyl) méthyl] 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, le 1 - [(3 - pyridyl) méthyl] 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane ou le 1, 4 - dibenzyl 1, 4, 8, 11 - tétraazacyclotétradécane, les pentaazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 7, 10, 13 - pentaazacyclopentadécane, le 4, 7, 11, 15 - pentaazacyclooctadécane, le 1, 5, 9, 13, 17 - pentaazacyclooctadécane ou le 1, 4, 7, 10 - tétraéthyl 1, 4, 7, 10, 13 - pentaazacyclopentadécane, les hexaazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 7, 10, 13, 16 - hexaazacyclooctadécane, le 1, 5, 9, 13, 17, 20 - hexaazacyclotétracosane ou le 1, 4, 7, 10, 13 - pentaéthyl 1, 4, 7, 10, 13, 16 - hexaazacyclooctadécane, les octaazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane, le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 octaazacyclooctacosane ou le 6, 6, 13, 13, 20, 20, 27, 27 - octaméthyl 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 - octaazacyclooctacosane - 2, 3, 16, 17 - tétraone, les hexadécaazacycloalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25, 29, 32, 36, 39, 43, 46, 50, 53 - hexadécaazacyclohexapentacontane, le 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46 - hexadécaazacyclooctatétracontane, le 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46 - hexadécaazacyclooctatétracontane - 2, 3, 14, 15, 26, 27, 38, 39 - octaone, le 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25, 29, 32, 36, 39, 43, 46, 50, 53 - hexadécaazacyclohexapentacontane - 2, 3, 16, 17, 30, 31, 44, 45 - octaone ou le 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 31, 34, 37, 40, 43, 46 - hexadécaazacyclooctatétracontane - 2, 3, 14, 15, 26, 27, 38, 39 - octaone.

19. Composé de formule (IV) ou complexe (V), tels que définis à l'une quelconque des revendications 11 à 17, dans lesquels le radical aminé monovalent $\Delta(N)$ - est dérivé d'un dérivé de porphyrine choisi parmi les dérivés du [4-(2,8,13,17-Tetraethyl-3,7,12,18-tetramethyl-porphyrin-5-yl)-phenylamine], du [4-(2,8,13,17-Tetraethyl-3,7,12,18-tetramethyl-porphyrin-5-yl)-benzylamine], du [4-(15-Phenyl-porphyrin-5-yl)-phenylamine], du [4-(15-Phenyl-porphyrin-5-yl)-benzylamine], du [4-(10,15,20-Triphenyl-porphyrin-5-yl)-phenylamine] ou du [4-(10,15,20-Triphenyl-porphyrin-5-yl)-benzylamine].

20. Composé de formule (IV) ou complexe (V), tels que définis à l'une quelconque des revendications 11 à 17, dans lesquels le radical aminé monovalent $\Delta(N)$ - est dérivé d'une polyamine aliphatique choisie parmi les triazaalcanes et, plus particulièrement le 4 - azaheptan - 1, 7 - diamine, le 4 - azaoctan - 1, 8 - diamine ou le 5 - azanonan - 1, 9 - diamine, les tétraazaalcanes et, plus particulièrement le 4, 7 - diazadécan - 1, 10 - diamine, le 4, 8 - diazaundécan - 1, 11 - diamine, le 5, 9 - diazadodécan - 1, 12 - diamine, le 5, 8 - diazadodécan - 1, 12 - diamine, le 4, 8, diazadodécan - 1, 12 - diamine, le 5, 9 - diazatridécan - 1, 13 - diamine, le 5, 10 - diazatétradécan - 1, 14 - diamine, le 6, 10 - diazapentadécan - 1, 15 - diamine, les pentaazaalcanes et, plus particulièrement le 1, 4, 7 - triazatridécan 1, 13 - diamine, le 4, 8, 12 - triazahexadécan - 1, 16 - diamine ou le 5, 8, 11 - trizapentadécan - 1, 15 diamine ou encore les hexaazaalcanes et, plus particulièrement le 4, 7, 10, 13 - tétraazahexadécan - 1, 16 -diamine ou le 5, 9, 13, 17 - tétraazaeicosan - 1, 20 - diamine.

21. Utilisation du complexe (V), tel que défini à l'une quelconque des revendications 12 à 20, pour séparer un gaz déterminé d'un mélange de gaz.

22. Utilisation telle que définie à la revendication 21, appliquée à la séparation de l'oxygène de l'air, soit pour produire de l'oxygène pur, soit pour éliminer l'oxygène de l'air.

23. Utilisation du complexe (V) tel que défini à l'une quelconque des revendications 12 à 20, en catalyse hétérogène, pour la dépollution des effluents, pour la purification, l'activation et le stockage des gaz, pour l'obtention de matériaux photoluminescents et de matériaux à propriétés magnétique ou électrique.